

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKENAMT

Offenlegungsschrift

DE 101 57 154 A 1

(51) Int. Cl. 7:

C 09 J 133/08

C 09 J 7/02

C 08 J 3/24

C 08 J 3/28

C 08 J 7/16

(21) Aktenzeichen: 101 57 154.2

(22) Anmeldetag: 22. 11. 2001

(43) Offenlegungstag: 28. 5. 2003

(71) Anmelder:

tesa AG, 20253 Hamburg, DE

(72) Erfinder:

Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Zöllner, Stephan, Dr., 22043 Hamburg, DE

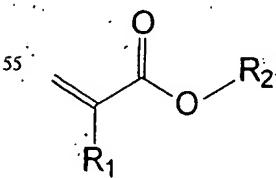
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Verfahren zur Herstellung orientierter Acrylathotmelts

(57) Verfahren zur Herstellung von anisotropen Haftklebemassen, dadurch gekennzeichnet, daß eine bereits vororientierte Haftklebemasse auf Acrylat- und/oder Methacrylatbasis durch Bestrahlung mit UV-Licht vernetzt wird.

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft die Herstellung von orientierten Polyacrylathafklebemassen.
- [0002] Durch immer größere Umweltauflagen und Kostendruck besteht zur Zeit der Trend zur Herstellung von Haftklebemassen ohne, oder nur mit geringen Mengen an Lösemittel.
- 5 [0003] Dieses Ziel kann am einfachsten durch die Heißschmelz-Technologie (Hotmelt-Technologie) verwirklicht werden. Ein weiterer Vorteil ist die Produktionszeitverkürzung. Hotmelt-Anlagen können Klebemassen bedeutend schneller auf Träger oder Trennpapier laminieren und so Zeit und Geld einsparen.
- [0004] Die Hotmelt-Technologie stellt aber immer höhere Anforderungen an die Klebemassen. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden insbesondere Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind.
- 10 [0005] Zur Herstellung von Acrylathotmelt werden konventionell Acrylatmonomere in Lösung polymerisiert und anschließend das Lösemittel in einem Aufkonzentrationsprozeß im Extruder entfernt.
- [0006] Neben den Vorteilen in der Transparenz und der Witterungsstabilität müssen Acrylathafklebemassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich Scherfestigkeit gerecht werden. Dies wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht.
- 15 [0007] Für die Eigenschaften von Haftklebemassen spielt auch die Orientierung der Makromoleküle eine bedeutende Rolle. Während der Herstellung, der Weiterverarbeitung oder der späteren (mechanischen) Beanspruchung von Polymeren bzw. Polymermassen kann es zu hohen Orientierungsgraden der Makromoleküle in bevorzugte Richtungen im gesamten Polymerverband kommen. Durch die Orientierung kann es zu besonderen Eigenschaften der entsprechenden Polymere kommen: Einige Beispiele für durch den Orientierungsgrad beeinflußbare Eigenschaften sind Festigkeit bzw. Steifigkeit der Polymere bzw. der daraus hergestellten Kunststoffe, thermische Leitfähigkeit, thermische Stabilität sowie anisotropes Verhalten bezüglich der Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten. Orientierte Polymere können aber auch ein anisotropes Zug/Dehnverhalten aufweisen. Eine wesentliche von der Orientierung der Bausteine abhängende Eigenschaft ist die Brechung des Lichtes (ausgedrückt durch den entsprechenden Brechungsindex n) bzw. die Verzögerung δ .
- 20 [0008] Eine weitere Methode zur Bestimmung der Orientierung insbesondere in Haftklebemassen ist der Rückschumpf im freien Film.
- [0009] Von der verfahrenstechnischen Seite bietet die Elektronenstrahlvernetzung Vorteile. So können beispielsweise durch die Vernetzung bestimmte Zustände "eingefroren" werden.
- 30 [0010] Die Erhaltung der partiellen Orientierung in teil-kristallinen Kautschuk-Klebemassen wurde bereits in der US 5,866,249 beschrieben. Durch die anisotropen Klebeigenschaften konnten innovative Haftklebeanwendungen definiert werden. Hier werden aber nur Naturkautschukhaftklebemassen beschrieben, die die bekannten Nachteile gegenüber konventionellen Acrylathafklebemassen besitzen.
- [0011] In DE 100 34 069.5 wurde dagegen ein Prozess zur Herstellung von orientierten Acrylathafklebemassen mittels ES-Bestrahlung beschrieben. Für die verfahrenstechnische Umsetzung weist aber die Elektronenbestrahlung aber auch Nachteile auf. So durchdringen die Elektronenstrahlen nicht nur die Acrylathafklebemasse sondern auch das Trägermaterial und führt somit zu einer Schädigung des Haftklebebandes. Die Vernetzungsqualität ist gegenüber anderen Vernetzungsmechanismen in der Regel ebenfalls nur limitiert, da durch die hohe Energie auch eine Zersetzung des Polymers beobachtet wird. Weiterhin ist der apparative Aufwand für die Es-Bestrahlung sehr hoch.
- 40 [0012] In DE 100 52 955.0 wurde weiterhin die Verwendung solcher orientierter Acrylathafklebemassen beschrieben, die wiederum über das in DE 100 34 069.5 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden.
- [0013] Aufgabe der Erfindung ist es ein Verfahren zur Herstellung von orientierten Polyacrylatmassen zur Verfügung zu stellen, welches die oben genannten Nachteile der Stand der Technik nicht aufweist.
- 45 [0014] Gelöst wird die Aufgabe überraschend und für den Fachmann in nicht vorhersehbarer Weise durch die Haftklebemasse, wie sie im Hauptanspruch beschrieben sind und deren Vernetzung mit UV-Strahlen zum Erhalt der Orientierung.
- [0015] Der Hauptanspruch betrifft dementsprechend eine Haftklebemasse, welche durch radikalische Polymerisation erhältlich ist, wobei
- 50 die Haftklebemasse zu mindestens 50 Gew.-% auf zumindest einem acrylischen Monomer aus der Gruppe der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel basiert:



- 60 wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist und der Rest $\text{R}_2 = \text{H}$ oder CH_3 ist oder gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 2-30 Kohlenstoffatomen, das mittlere Molekulargewicht M_w der Haftklebemasse mindestens 200.000 g/mol beträgt, die auf einen Träger aufgetragene Haftklebemasse eine Vorzugsrichtung besitzt, die nach Test D über den Rückschumpf im freien Film bestimmt werden kann und zumindest größer 3% liegt, und die Orientierung durch UV-Vernetzung erhalten bleibt.
- 65 [0016] In weiteren sehr bevorzugten Auslegung wird die Orientierung nach Test 2 über den Brechungsindex gemessen, wobei wobei der in Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex n_{MD} größer ist als der in einer Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex n_{CD} , und wobei die Differenz $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$ mindestens $1 \cdot 10^{-6}$ beträgt.

[0017] In sehr vorteilhafter Vorgehensweise wird bei dem erfinderischen Verfahren eine orientierte Haftklebemasse eingesetzt, welche ein Rückschrumpfverhalten aufweist, wobei der Rückschrumpf über eine Bestimmung nach Test B (Rückschrumpfmessung im freien Film) mindestens 3% beträgt. In einer Weiterentwicklung des erfinderischen Verfahrens werden Haftklebemassen eingesetzt, bei welchen der Rückschrumpf mindestens 30%, in einer bevorzugten Ausführung mindestens 50% beträgt.

[0018] Zur Polymerisation werden die Monomere dermaßen gewählt, daß die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebemassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend des "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" von Donatas Satas (von Nostrand, New York 1989) besitzen.

[0019] Zur Erzielung einer bevorzugten Glasübergangstemperatur T_G der Polymere von T_G 10°C werden entsprechend dem vorstehend gesagten die Monomere sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, daß sich nach der Fox-Gleichung (G1) (vgl. T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte T_G -Wert für das Polymer ergibt.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

[0020] Hierin repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, w_n den Massenanteil des jeweiligen Monomers n (Gew.-%) und $T_{G,n}$ die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren n in K.

[0021] In einer sehr bevorzugten Auslegung werden für Acryl- oder Methacrylmonomere eingesetzt, die aus Acryl- und Methacrylsäureestern mit Alkylgruppen bestehend aus 4 bis 14 C-Atomen bestehen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen umfassen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z. B. Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat.

[0022] Weitere einzusetzende Verbindungsklassen sind monofunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate von überbrückten Cycloalkylalkoholen, bestehend aus zumindestens 6 C-Atomen. Die Cycloalkylalkoholen können auch substituiert sein, z. B. durch C1–6 alkyl, Halogen oder Cyano. Spezifische Beispiele sind Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylate und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.

[0023] In einer Auslegung werden Monomere eingesetzt, die polare Gruppe wie Carboxyl, Sulfon- und Phosphonsäure, Hydroxy-, Lactam und Lacton, Nsubstituiertes Amid, Nsubstituiertes Amin, Carbamat-, Epoxy-, Thiol-, Ether, Alkoxy-, Cyano- oder ähnliches tragen.

[0024] Moderate basische Monomere sind z. B. N,N-Dialkyl substituierte Amide, wie z. B. N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylacetamid, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

[0025] Weitere bevorzugte Beispiele sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glyceridylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Gycerylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Vinyllessigsäure, Tetrahydrofurfurylacrylat, β-Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumiarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

[0026] In einer weiteren sehr bevorzugten Auslegung werden als Monomere Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α-Stellung eingesetzt. Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylonitril.

[0027] In einer weiteren bevorzugten Auslegung werden zu den beschriebenen Comonomeren Monomere hinzugesetzt, die eine hohe statische Glasübergangstemperatur besitzen. Als Komponenten eignen sich aromatische Vinylverbindungen, wie z. B. Styrol eingesetzt, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C₆ bis C₁₈ bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoësäure, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat und methacrylat, 2-Naphthylacrylat und methacrylat sowie Mischungen aus denjenigen Monomeren, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

[0028] Weiterhin werden in einer weiteren sehr bevorzugten Auslegung Photoinitiatoren mit einer copolymerisierbaren Doppelbindung eingesetzt. Als Photoinitiatoren sind Norrish I und II Photoinitiatoren geeignet. Beispiele sind z. B. Benzoinacrylat und ein acryliertes Benzophenon der Fa. UCB (Ebecryl P 36°). Diese Aufzählung ist nicht vollständig. Im Prinzip können alle dem Fachmann bekannten Photoinitiatoren copolymerisiert werden, die das Polymer über einen Radikalmechanismus unter UV-Bestrahlung vernetzen können. Ein Überblick über mögliche einsetzbare Photoinitiatoren die mit einer Doppelbindung funktionalisiert werden können, wird in Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend kann Cartroy et al. in "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London gegeben.

[0029] Zur Herstellung der Poly(meth)acrylathaftklebemassen werden vorteilhaft konventionelle radikalische Polymerisationen durchgeführt. Für die radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden bevorzugt Initiatorsysteme eingesetzt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren. Prinzipiell eignen sich jedoch alle für Acrylate dem Fachmann geläufigen,

üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60–147 beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise in Analogie angewendet.

[0030] Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen, als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-t-butylperoxid, Azodiisosäurebutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, t-Butylperkoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Auslegung wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäurenitril) (Vazo 88TM der Fa. DuPont) oder Azodisobutyronitril (AIBN) verwendet.

[0031] Die mittleren Molekulargewichte M_w der bei der radikalischen Polymerisation entstehenden Haftklebemassen werden sehr bevorzugt derart gewählt, daß sie in einem Bereich von 200.000 bis 4.000.000 g/mol liegen; speziell für die weitere Verwendung als Schmelzhaftkleber werden Haftklebemassen mit mittleren Molekulargewichten M_w von 600.000 bis 800.000 g/mol hergestellt. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Größenausschlußchromatographie (GPC) oder Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS).

[0032] Die Polymerisation kann in Substanz, in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel, in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Es wird dabei angestrebt, die verwendete Lösungsmittelmenge so gering wie möglich zu halten. Geeignete organische Lösungsmittel sind reine Alkane (z. B. Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzol, Toluol, Xylo), Ester (z. B. Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Chlorbenzol), Alkanole (z. B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether) und Ether (z. B. Diethylether, Dibutylether) oder Gemische davon. Die wäßrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel versetzt werden, um zu gewährleisten, daß das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in Form einer homogenen Phase vorliegt. Vorteilhaft verwendbare Colösungsmittel für die vorliegende Erfindung werden gewählt aus der folgenden Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropyleneglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Gemischen davon.

[0033] Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 4 und 72 Stunden. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden kann; das heißt, je höher die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches ist, desto geringer kann die Reaktionsdauer gewählt werden.

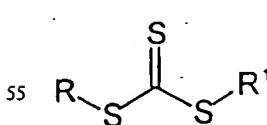
[0034] Zur Initiierung der Polymerisation ist für die thermisch zerfallenden Initiatoren der Eintrag von Wärme essentiell. Die Polymerisation kann für die thermisch zerfallenden Initiatoren durch Erwärmung auf 50 bis 160°C, je nach Initiatortyp, initiiert werden.

[0035] Ein anderes vorteilhaftes Herstellungsverfahren für die Polyacrylathafklebemassen ist die anionische Polymerisation. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z. B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

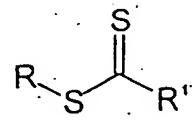
[0036] Das lebende Polymer wird in diesem Fall im allgemeinen durch die Struktur $P_L(A)\text{-Me}$ repräsentiert, wobei Me ein Metall der Gruppe I, wie z. B. Lithium, Natrium oder Kalium, und $P_L(A)$ ein wachsender Polymerblock aus den Monomeren A ist. Die Molmasse des herzustellenden Polymers wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu Monomerkonzentration kontrolliert. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Samarium-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar.

[0037] Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkyaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Version sind die Liganden und Coinitiatoren so gewählt, daß Acrylatmonomere, wie z. B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen.

[0038] Zur Herstellung von Polyacrylathafklebemassen mit einer engen Molekulargewichtsverteilung eignen sich auch kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden. Zur Polymerisation wird dann bevorzugt ein Kontrollreagenz der allgemeinen Formel eingesetzt:



(I)



(II)

60 worin R und R' unabhängig voneinander gewählt oder gleich sind

- verzweigte und unverzweigte C₁- bis C₁₈-Alkylreste; C₃- bis C₁₈-Alkenylreste; C₃-bis C₁₈-Alkinylreste;
- C₁- bis C₁₈-Alkoxyste
- durch zumindest eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom oder einen Silylether substituierte C₁- bis C₁₈-Alkylreste; C₃- bis C₁₈-Alkenylreste; C₃- bis C₁₈-Alkinylreste;
- C₂-C₁₈-Hetero-Alkylreste mit mindestens einem O-Atom und/oder einer NR*-Gruppe in der Kohlenstoffkette, wobei R* ein beliebiger (insbesondere organischer) Rest sein kann,
- mit zumindest einer Estergruppe, Aminogruppe, Carbonatgruppe, Cyanogruppe, Isocyanogruppe und/oder Ep-

oxidgruppe und/oder mit Schwefel substituierte C₁-C₁₈-Alkylreste, C₃-C₁₈-Alkenylreste, C₃-C₁₈-Alkinylreste;

- C₃-C₁₂-Cycloalkylreste
- C₆-C₁₈-Aryl- oder Benzylreste
- Wasserstoff

darstellen.

[0039] Kontrollreagenzien des Typs (I) bestehen bevorzugt aus folgenden weiter eingeschränkten Verbindungen: Halogenatome sind hierbei bevorzugt F, Cl, Br oder I, mehr bevorzugt Cl und Br. Als Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylreste in den verschiedenen Substituenten eignen sich hervorragend sowohl lineare als auch verzweigte Ketten.

[0040] Beispiele für Alkylreste, welche 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

[0041] Beispiele für Alkenylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-but enyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl und Oleyl.

[0042] Beispiele für Alkinyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl und n-2-Octadecinyl.

[0043] Beispiele für Hydroxy-substituierte Alkylreste sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl.

[0044] Beispiele für Halogensubstituierte Alkylreste sind Dichlorobutyl, Monoiodobutyl oder Trichlorohexyl.

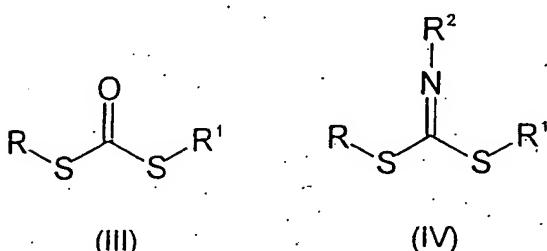
[0045] Ein geeigneter C₂-C₁₈-Hetero-Alkylrest mit mindestens einem O-Atom in der Kohlenstoffkette ist beispielsweise -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃.

[0046] Als C₃-C₁₂-Cycloalkylreste dienen beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.

[0047] Als C₆-C₁₈-Arylreste dienen beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl, 4-tert.-Butylbenzyl- oder weitere substituierte Phenyl, wie z. B. Ethyl, Toluol, Xylool, Mesitylen, Isopropylbenzol, Dichlorobenzol oder Bromtoluol.

[0048] Die vorstehenden Auflistungen dienen nur als Beispiele für die jeweiligen Verbindungsklassen und besitzen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

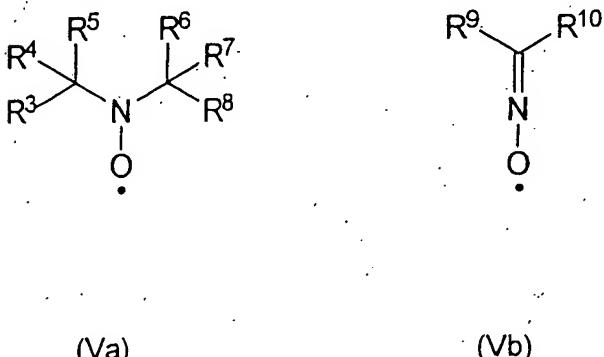
[0049] Weiterhin sind auch Verbindungen der folgenden Typen als Kontrollreagenzien einsetzbar



wobei R² ebenfalls unabhängig von R und R¹ aus der oben aufgeführten Gruppe für diese Reste gewählt werden kann.

[0050] Beim konventionellen "RAFT-Prozeß" wird zumeist nur bis zu geringen Umsätzen polymerisiert (WO 98/01478 A1), um möglichst enge Molekulargewichtsverteilungen zu realisieren. Durch die geringen Umsätze lassen sich diese Polymere aber nicht als Haftklebstoffe und insbesondere nicht als Schmelzhaftkleber einsetzen, da der hohe Anteil an Restmonomeren die kleintechnischen Eigenschaften negativ beeinflußt, die Restmonomere im Aufkonzentrationsprozeß das Lösemittelrecyclat verunreinigen und die entsprechenden Selbstklebeänder ein sehr hohes Ausgasungsverhalten zeigen würden. Um diesen Nachteil niedriger Umsätze zu umgehen, wird in einer besonders bevorzugten Vorgehensweise die Polymerisation mehrfach initiiert.

[0051] Als weitere kontrollierte radikalische Polymerisationsmethode können Nitroxid-gesteuerte Polymerisationen durchgeführt werden. Zur Radikalstabilisierung werden in günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (Va) oder (Vb) eingesetzt:



wobei R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸; R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
- iii) Ester -COOR¹¹, Alkoxide -OR¹² und/oder Phosphonate -PO(OR¹³)₂,

wobei R¹¹, R¹² oder R¹³ für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

- [0052] Verbindungen der (Va) oder (Vb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein (vorrangig in dem Sinne, daß zumindest einer der oben genannten Reste eine derartige Polymerkette darstellt).
- 5 [0053] Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation von Verbindungen des Typs:
2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL,
3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL,
3,4-Di-t-butyl-PROXYL;
2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-
- 10 Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6,-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-
Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy;
N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid;
N-tert.-Butyl-1-(2-naphthyl)-2-methyl propyl Nitroxid;
N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid;
- 15 N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid;
N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid;
Di-t-Butylnitroxid;
Diphenylnitroxid;
t-Butyl-t-amyl Nitroxid.
- 20 [0054] US 4,581,429 A offenbart ein kontrolliert radikalisches Polymerisationsverfahren, das als Initiator eine Verbindung der Formel R'R"N-O-Y anwendet, worin Y eine freie radikalische Spezies ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen weisen aber im allgemeinen geringe Umsätze auf. Besonders problematisch ist die Polymerisation von Acrylaten, die nur zu sehr geringen Ausbeuten und Molmassen abläuft. WO 98/13392 A1 beschreibt offenkettige Alkoxyaminverbindungen, die ein symmetrisches Substitutionsmuster aufweisen. EP 735 052 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Elastomere mit engen Molmassenverteilungen. WO 96/24620 A1 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen wie z. B. phosphorhaltige Nitroxide, die auf Imidazolidin basieren, eingesetzt werden. WO 98/44008 A1 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morpholinien, Piperazinonen und Piperazindionen basieren. DE 199 49 352 A1 beschreibt heterozyklische Alkoxyamine als Regulatoren in kontrolliert radikalischen Polymerisationen. Entsprechende Weiterentwicklungen der Alkoxyamine bzw. der korrespondierenden freien Nitroxide verbessern die Effizienz zur Herstellung von Polyacrylaten (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society; Frühjahr 1997; Husemann, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).
- 25 [0055] Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode lässt sich in vorteilhafter Weise zur Synthese der Polyacrylat-haftklebmassen die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.
- 30 [0056] Zur Weiterentwicklung können den Polyacrylathhaftklebmassen Harze beigemischt sein. Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C5-, C9- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß einzustellen. Im allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylat kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" von Donatas Satas (von Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen.
- 35 [0057] Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), Füllstoffe (z. B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Tandioxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z. B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt sein.
- 40 [0058] Zusätzlich können Vernetzer und Promotoren zur Vernetzung beigemischt werden.
- 45 [0059] Geeignete Vernetzer für die UV-Vernetzung sind beispielsweise bi- oder multifunktionelle Acrylate und Methacrylate.
- 50 [0060] Für die Vernetzung mit UV-Licht können den Polyacrylathhaftklebmassen UVabsorbierende Photoinitiatoren zugesetzt werden. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoin-methylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651® von Fa. Ciba Geigy®), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte α -Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(Oethoxycarbonyl)oxim.
- 55 [0061] Die oben erwähnten und weitere einsetzbare Photoinitiatoren und andere vom Typ Norrish I oder Norrish II können folgenden Reste enthalten: Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenylcyclohexylketon-, Anthrachinon-, Trimethylbenzoylphosphinoxid-, Methylthiophenylmorpholinketon-, Aminoketon-, Azobenzoin-, Thioxanthon-, Hexarylbisimidazol-, Triazin-, oder Fluoren, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkylöxygruppen und/oder einer oder mehreren Amino-gruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird von Fouassier: "Photoinitita-

tion, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London herangezogen werden.

[0062] Zur Herstellung von orientierten Haftklebemassen werden die oben beschriebenen Polymer bevorzugt als Hot-melt Systeme beschichtet. Für das Herstellungsverfahren kann es daher erforderlich sein, das Lösemittel von der Haftklebemasse zu entfernen. Hier können im Prinzip alle dem Fachmann bekannten Verfahren eingesetzt werden. Ein sehr bevorzugtes Verfahren ist die Aufkonzentration über einen Ein- oder Doppelschneckenextruder. Der Doppelschneckenextruder kann gleich- oder gegenläufig betrieben werden. Das Lösemittel oder Wasser wird bevorzugt über mehrere Vakuumstufen abdestilliert. Zudem wird je nach Destillationstemperatur des Lösemittels gegengeheizt. Die Restlösemittelanteile betragen bevorzugt < 1%, mehr bevorzugt < 0.5% und sehr bevorzugt < 0.2%. Der Hot-melt wird aus der Schmelze weiterverarbeitet.

[0063] In einer bevorzugten Auslegung wird die Orientierung innerhalb der Haftklebemasse durch das Beschichtungsverfahren erzeugt. Zur Beschichtung als Hot-melt und somit auch zur Orientierung können unterschiedliche Beschichtungsverfahren herangezogen werden. In einer Ausführung werden die Polyacrylathaftklebemassen über ein Walzenbeschichtungsverfahren beschichtet und die Orientierung über Recken erzeugt. Unterschiedliche Walzenbeschichtungsverfahren sind im "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" von Donatas Satas (von Nostrand, New York 1989) beschrieben. In einer weiteren Ausführung wird die Orientierung durch Beschichtung über eine Schmelzdüse erreicht. Hier kann zwischen dem Kontakt und dem Kontaktlosen Verfahren unterschieden werden. Die Orientierung der Haftklebemasse kann hier zum einen durch das Düsendesign innerhalb der Beschichtungsdüse erzeugt werden oder wiederum durch einen Reckprozess nach dem Düsenaustritt. Die Orientierung ist frei einstellbar. Das Reckverhältnis kann z. B. durch die Breite des Düsenspaltes gesteuert werden. Eine Reckung tritt immer dann auf, wenn die Schichtdicke des Haftklebefilms auf dem zu beschichtenden Trägermaterial geringer ist als die Breite des Düsenspaltes.

[0064] In einem weiteren bevorzugten Verfahren wird die Orientierung durch die Extrusionsbeschichtung erzielt. Die Extrusionsbeschichtung wird bevorzugt mit einer Extrusionsdüse vorgenommen. Die verwendeten Extrusionsdüsen können aus einer der drei folgenden Kategorien stammen: T-Düse, Fischschwanz-Düse und Bügel-Düse. Die einzelnen Typen unterscheiden sich durch die Gestalt ihres Fließkanals. Durch die Form der Extrusionsdüse kann ebenfalls eine Orientierung innerhalb des Schmelzhaftklebers erzeugt werden. Weiterhin kann hier – in Analogie zur Schmelzdüsenbeschichtung – ebenfalls eine Orientierung nach dem Düsenaustritt durch Reckung des Haftklebebandfilmes erzielt werden.

[0065] Zur Herstellung von orientierten Acrylathaftklebemassen wird besonders bevorzugt mit einer Bügeldüse auf einen Träger beschichtet, und zwar derart, daß durch eine Relativbewegung von Düse zu Träger eine Polymerschicht auf dem Träger entsteht.

[0066] Die Zeitspanne zwischen der Beschichtung und der Vernetzung ist in günstiger Weise gering. In einer bevorzugten Auslegung wird nach weniger als 60 Minuten beschichtet, in einer mehr bevorzugten Auslegung nach weniger 3 Minuten, in einer äußerst bevorzugten Auslegung im in-line Verfahren nach weniger als 5 Sekunden.

[0067] In einer bevorzugten Auslegung wird direkt auf ein Trägermaterial beschichtet. Als Trägermaterial sind prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Materialien wie z. B. BOPP, PET, Vlies, PVC, Schaum oder Trennpapiere (Glassine, HDPE, LDPE) geeignet.

[0068] Die besten Orientierungs-Effekte werden durch das Ablegen auf einer kalten Oberfläche erzielt. Daher sollte das Trägermaterial durch eine Walze während der Beschichtung direkt gekühlt werden. Die Kühlung der Walze kann durch einen Flüssigkeitsfilm/Kontaktfilm von außen oder von innen oder durch ein kühlendes Gas erfolgen. Das kühlende Gas kann ebenfalls dazu eingesetzt werden, um die aus der Beschichtungsdüse austretende Haftklebemasse abzukühlen. In einer bevorzugten Auslegung wird die Walze mit einem Kontaktmedium benetzt, welches sich dann zwischen der Walze und dem Trägermaterial befindet. Bevorzugte Auslegungen für die Umsetzung einer solchen Technik werden weiter unten beschrieben.

[0069] Für dieses Verfahren kann sowohl eine Schmelzdüse als auch eine Extrusionsdüse eingesetzt werden. In einer sehr bevorzugten Auslegung wird die Walze auf Raumtemperatur, in einer äußerst bevorzugten Auslegung auf Temperaturen unterhalb 10°C abgekühlt. Die Walze sollte rotieren.

[0070] In einer weiteren Auslegung dieses Herstellverfahrens wird die Walze zudem zur Vernetzung der orientierten Haftklebemasse genutzt.

[0071] Zur UV-Vernetzung wird mittels kurzzeitiger ultravioletter Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm, je nach verwendetem UV-Photoinitiator bestrahlt, insbesondere unter Verwendung von Quecksilber-Hochdruck- oder -Mitteldruck-Lampen bei einer Leistung von 80 bis 240 W/cm. Die Bestrahlungsintensität wird der jeweiligen Quantenausbeute des UV-Photoinitiators, den einzustellenden Vernetzungsgrades und zum Einstellen des Maßes der Orientierung angepasst.

[0072] Weiterhin ist es möglich die Polyacrylathaftklebemasse mit Elektronenstrahlen zusätzlich zu vernetzen. Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind Linearkathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des Stands der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300 kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und 100 kGy.

[0073] In einem weiteren bevorzugten Herstellverfahren wird die orientierte Haftklebemasse auf eine mit einem Kontaktmedium versehende Walze beschichtet. Durch das Kontaktmedium kann wiederum die Haftklebemasse sehr schnell abgekühlt werden.

[0074] Weiterhin kann als Kontaktmedium auch ein Material verwendet werden, welches in der Lage ist, einen Kontakt zwischen der Haftklebemasse und der Walzenoberfläche herzustellen, insbesondere ein Material, welches die Hohlräume zwischen Trägermaterial und Walzenoberfläche (beispielsweise Unebenheiten in der Walzenoberfläche, Blasen)

ausfüllt. Zur Umsetzung dieser Technik wird eine rotierende Kühlwalze mit einem Kontaktmedium beschichtet. Als Kontaktmedium wird in einer bevorzugten Auslegung eine Flüssigkeit gewählt, wie z. B. Wasser.
 [0075] Für Wasser als Kontaktmedium bieten sich als Zusätze beispielsweise Alkylalkohole wie Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol an, ohne sich durch diese Beispiele in der Auswahl der Alkohole einschränken zu wollen. Weiterhin sehr vorteilhaft sind insbesondere längerkettige Alkohole, Polyglykole, Ketone, Amine, Carboxylate, Sulfonate und der gleichen. Viele dieser Verbindungen senken die Oberflächenspannung oder erhöhen die Leitfähigkeit.

[0076] Eine Absenkung der Oberflächenspannung kann auch durch den Zusatz geringer Mengen an nichtionischen und/oder anionischen und/oder kationischen Tensiden zu dem Kontaktmedium erreicht werden. Im einfachsten Fall lassen sich hierzu kommerzielle Spülmittel oder Seifenlösungen verwenden, bevorzugt in einer Konzentration von einigen g/l, in Wasser als Kontaktmedium. Besonders geeignet sind spezielle Tenside, welche auch bei geringer Konzentration eingesetzt werden können. Hierfür seien beispielsweise Sulfoniumtenside (z. B. β -Di(hydroxyalkyl)sulfoniumsalz), weiterhin beispielsweise ethoxylierte Nonylphenylsulfonsäureammoniumsalze oder Blockcopolymere, insbesondere Diblocke. Hier sei insbesondere verwiesen auf den Stand der Technik unter "surfactants" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim 2000.

[0077] Als Kontaktmedien können die vorgenannten Flüssigkeiten auch ohne den Zusatz von Wasser jeweils für sich oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

[0078] Zur Verbesserung der Eigenschaften des Kontaktmediums (beispielsweise zur Erhöhung der Scherresistenz, Verringerung der Übertragung von Tensiden oder dergleichen auf die Lineroberfläche und damit verbesserte Reinigungsmöglichkeiten des Endproduktes) können dem Kontaktmedium und/oder den eingesetzten Zusatzstoffen weiterhin vor-

teilhaft Salze, Gele und ähnliche viskositätssteigernde Additive zugesetzt werden.

[0079] Des weiteren kann die Walze makroskopisch glatt oder eine gering strukturierte Oberfläche aufweisen. Es hat sich bewährt, wenn sie eine Oberflächenstruktur besitzt, insbesondere eine Aufrauhung der Oberfläche. Die Benetzung durch das Kontaktmedium kann dadurch verbessert werden.

[0080] Besonders gut läuft das Verfahren ab, wenn die Walze temperierbar ist bevorzugt in einem Bereich von -30°C bis 200°C, ganz besonders bevorzugt von 5°C bis 25°C.

[0081] Das Kontaktmedium wird bevorzugt auf die Walze aufgetragen werden, es ist aber auch möglich, daß es berührungslos aufgebracht wird, zum Beispiel durch Aufsprühen.

[0082] Zur Verhinderung der Korrosion ist die Walze gewöhnlich mit einer Schutzschicht überzogen. Diese wird bevorzugt so ausgewählt, daß sie von dem Kontaktmedium gut benetzt wird. Im allgemeinen ist die Oberfläche leitfähig. Es kann aber auch günstiger sein, sie mit einer oder mehreren Schichten aus isolierendem oder halbleitendem Material zu beschichten.

[0083] Für den Fall einer Flüssigkeit als Kontaktmedium kann man in hervorragender Weise vorgehen, wenn eine zweite Walze, vorteilhaft mit einer benetzbaren oder saugfähigen Oberfläche, durch ein Bad mit dem Kontaktmedium läuft, dabei mit dem Kontaktmedium benetzt oder getränkt wird und durch Berührung mit der Walze einen Film dieses Kontaktmediums aufträgt bzw. aufstreicht.

[0084] Auf der mit dem Kontaktmedium versehenden Kühlwalze wird die orientierte Haftklebemasse bevorzugt sofort vernetzt und anschließend auf das Trägermaterial übertragen.

[0085] Die Ausprägung der Orientierung innerhalb der Acrylathaftklebemassen ist vom Beschichtungsverfahren abhängig. Die Orientierung kann z. B. durch die Düsen- und Beschichtungstemperatur sowie durch das Molekulargewicht der Polyacrylathaftklebemasse gesteuert werden.

[0086] Der Grad der Orientierung ist durch die Düsenabstand frei einstellbar. Je dicker der Haftklebemassenfilm ist, desto stärker kann die Klebemasse auf einen dünnen Haftklebemassenfilm auf dem Trägermaterial gereckt werden. Dieser Reckungsvorgang kann neben der frei einstellbaren Düsenabstand auch durch die Bahngeschwindigkeit des abnehmenden Trägermaterials frei eingestellt werden.

[0087] Die Bestrahlungsintensität der UV-Strahlung dient des weiteren ebenfalls als Einstellparameter für den Grad der Orientierung. Durch Erhöhung der UV-Dosis lässt sich der Grad der Orientierung verringern. Die Bestrahlungsintensität dient somit zur Variation des Vernetzungsgrades, der klebtechnischen Eigenschaften und zur Steuerung des anisotropen Verhaltens.

[0088] Die Messung der Orientierung der Klebemasse kann mit einem Polarimeter, mit Infrarot-Dichroismus oder mit Röntgenstreuung erfolgen. Es ist bekannt, dass die Orientierung in Acrylathaftklebemassen im unvernetzten Zustand lediglich einige Tage erhalten bleibt. Das System relaxiert in der Ruhe- oder Lagerungszeit und verliert seine Vorzugsrichtung. Durch die Vernetzung nach der Beschichtung kann dieser Effekt bedeutend verstärkt werden. Die Relaxierung der orientierten Polymerketten konvergiert gegen null, und die orientierten Haftklebemassen können ohne Verlust ihrer Vorzugsrichtung über einen sehr großen Zeitraum gelagert werden.

[0089] Neben der Messung der Orientierung durch die Bestimmung des Δn Wertes (s. Test B) eignet sich ebenfalls die Messung des Rückschumpfes im freien Film (s. Test D) zur Ermittlung der Orientierung und der anisotropen Eigenschaften der Haftklebemasse.

[0090] Neben den beschriebenen Verfahren kann die Orientierung auch nach der Beschichtung erzeugt. Hier wird dann bevorzugt ein dehnbare Trägermaterial eingesetzt, wobei dann die Haftklebemasse bei Ausdehnung mit gereckt wird. Für diesen Fall lassen sich auch konventionell aus Lösung oder Wasser beschichtete Acrylathaftklebemassen einsetzen.

In einer bevorzugten Auslegung wird dann diese gereckte Haftklebemasse wiederum mit UV Strahlung vernetzt.

[0091] Weiterhin ist Inhalt der Erfindung die Verwendung solcher orientierten Haftklebemassen für ein- oder beidseitig beschichtete Haftklebebänder.

[0092] Das erfundungsgemäße Verfahren wird im folgenden durch Experimente beschrieben.

[0093] Folgende Testmethoden wurden angewendet, um die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Haftkle-

bemessen zu evaluieren.

Testmethoden

180° Klebkrafttest (Test A)

[0094] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester oder silikonisiertem Trennpapier gecoateten Acrylathärt-klebemasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Es wurde – je nach Richtung und Reckung – Längs oder Quermuster auf der Stahlplatte verklebt. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 30 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

Messung der Doppelbrechung (Test B)

15

Version 1

[0095] Ein Spektralphotometer Modell Uvikon 910 wurde im Probenstrahl mit zwei gekreuzten Polaroidfiltern versehen. Orientierte Acrylate wurden zwischen zwei Objekträgern fixiert. Die Schichtdicke der orientierten Probe wurde aus Vorversuchen mittels Dickentaster ermittelt. Die derart vorbereitete Probe wurde im Meßstrahl des Spektralphotometers derart plaziert, daß ihre Orientierungsrichtung um jeweils 45° von den optischen Achsen der beiden Polaroidfilter abwich. Mittels einer zeitaufgelösten Messung wurde dann die Transmission T über die Zeit verfolgt. Aus den Transmissionsdaten wurde dann die Doppelbrechung gemäß folgender Beziehung ermittelt:

$$T = \sin^2(\pi \times R), \text{ wobei } R = \text{Retardation}.$$

[0096] Die Retardation R setzt sich wie folgt zusammen:

$$R = \frac{d}{\lambda} \Delta n, \text{ wobei } d = \text{Probendicke}$$

30

[0097] Die Transmission setzt sich weiterhin aus

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

35

zusammen. Somit ergibt sich letztendlich für die Doppelbrechung

$$\Delta n = \frac{\lambda}{nd} \arcsin \sqrt{T}$$

40

I = Intensität

T = Transmission

λ = Wellenlänge

Δn = Doppelbrechung

R = Retardation

45

Version 2

50

[0098] Die Messung der Doppelbrechung erfolgte mit einem Versuchsaufbau, wie er analog in der Encyclopedia of Polymer Science, John Wiley & Sons, Vol. 10, S. 505, 1987 als Circular-Polariskop beschrieben ist. Das ausgesendete Licht eines diodengepumpten Festkörperlasers mit der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm wird zunächst durch ein Polaroidfilter linear polarisiert und dann unter Verwendung einer $\lambda/4$ -Platte mit $\lambda = 532$ nm zirkular polarisiert. Dieser derart polarisierte Laserstrahl wird sodann durch die orientierte Acrylatmasse geführt. Da Acrylatmassen hochtransparent sind, kann der Laserstrahl die Masse praktisch ungehindert passieren. Sind die Polymermoleküle der Acrylatmasse orientiert, so hat dies eine Änderung der Polarisierbarkeit der Acrylatmasse je nach Beobachtungswinkel zur Folge (Doppelbrechung). Der E-Vektor des zirkular polarisierten Laserstrahles erfährt durch diesen Effekt eine Drehung um die Fortschreibungsachse des Laserstrahles. Nach Verlassen der Probe wird der derart manipulierte Laserstrahl durch eine zweite $\lambda/4$ -Platte mit $\lambda = 532$ nm geführt, deren optische Achse um 90° von der optischen Achse der ersten $\lambda/4$ -Platte abweicht. Nach diesem Filter schließt sich ein zweiter Polaroidfilter an, der ebenfalls um 90° vom ersten Polaroidfilter abweicht. Schließlich wird die Intensität des Laserstrahles mit einem Photosensor vermessen und Δn wie unter Version 1 beschrieben bestimmt.

55

60

Bestimmung des Gelanteils (Test C)

65

[0099] Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vliestützchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Probengewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch

Toluol wird der Gelwert bestimmt.

Messung des Rückschrumpfes (Test D)

- 5 [0100] Parallel zur Beschichtungsrichtung des Hotmelts wurden Streifen von min. 30 mm Breite und 20 cm Länge geschnitten. Bei Masseauftragen von 50 g/m² wurden 8 Streifen übereinander laminiert, um vergleichbare Schichtdicken zu erhalten. Der derart erhaltene Körper wurde dann auf exakt 20 m Breite geschnitten und an den jeweiligen Enden in einem Abstand von 15 cm mit Papierstreifen überklebt. Der auf diese Weise präparierte Prüfkörper wurde dann bei RT vertikal aufgehängt und die Änderung der Länge über die Zeit verfolgt, bis keine weitere Schrumpfung der Probe mehr festgestellt werden konnte. Die um den Endwert reduzierte Ausgangslänge wurde dann bezogen auf die Ausgangslänge als Rückschrankf in Prozent angegeben.
 10 [0101] Für die Messung der Orientierung nach längerer Zeit wurden die beschichteten und orientierten Haftklebemassen über einen längeren Zeitraum als Lappenmuster gelagert und anschließend analysiert.

15 Gelpermeationschromatographie GPC (Test E)

- [0102] Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes M_w und der Polydisperistät PD erfolgte über die Gelpermeationschromatographie. Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25°C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 μ, 103 Å, ID 8,0 mm × 50 mm verwendet. Zur Auf trennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 μ, 10³ sowie 10⁵ und 10⁶ mit jeweils ID 8,0 mm × 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde gegen PMMA-Standards gemessen.

Herstellung der Proben

25 Beispiel 1

- [0103] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 10 L-Reaktor wurde mit 60 g Acrylsäure, 1800 kg 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Maleinsäureanhydrid, 120 g N-Isopropylacrylamid und 666 g Aceton/Isopropanol (98/2) gefüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt und 0.6 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 20 g Aceton gelöst hinzugegeben.
 30 [0104] Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 70°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 45 min. Reaktionszeit wurden 0.2 g Vazo 52® der Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 70 min. Reaktionszeit wurden wiederum 0.2 g Vazo 52® der Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben, nach 85 min. Reaktionszeit 0.4 g Vazo 52® der Fa. DuPont gelöst in 400 g Aceton/Isopropanol (98/2). Nach 1 : 45 h wurden 400 g Aceton/Isopropanol (98/2) hinzugegeben. Nach 2 h wurden 1.2 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 20 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 5, 6 und 7 h wurden jeweils 2 g Dicyclohexyldioxypipercarbonat (Perkadox 16®, der Fa. Akzo Nobel) gelöst in jeweils 20 g Aceton hinzugegeben. Nach 7 h Reaktionszeit mit 600 g Aceton/Isopropanol (98/2) verdünnt. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Nach Abkühlen wurden 10 g Isopropylthioxanthon (Speedcure ITX®, der Fa. Rahn) hinzugegeben und vollständig gelöst.

40 Beispiel 2

- [0105] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 10 L-Reaktor wurde mit 60 g Acrylsäure, 1800 kg 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Maleinsäureanhydrid, 120 g N-Isopropylacrylamid und 666 g Aceton/Isopropanol (97/3) gefüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt und 0.6 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 20 g Aceton gelöst hinzugegeben.
 45 [0106] Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 70°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 45 min. Reaktionszeit wurden 0.2 g Vazo 52® der Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 70 min. Reaktionszeit wurden wiederum 0.2 g Vazo 52® der Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben, nach 85 min. Reaktionszeit 0.4 g Vazo 52® der Fa. DuPont gelöst in 400 g Aceton/Isopropanol (97/3). Nach 1 : 45 h wurden 400 g Aceton/Isopropanol (97/3) hinzugegeben. Nach 2 h wurden 1.2 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 20 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 5, 6 und 7 h wurden jeweils 2 g Dicyclohexyldioxypipercarbonat (Perkadox 16®, der Fa. Akzo Nobel) gelöst in jeweils 20 g Aceton hinzugegeben. Nach 6 h Reaktionszeit mit 600 g Aceton/Isopropanol (97/3) verdünnt. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Nach Abkühlen wurden 10 g Isopropylthioxanthon (Speedcure ITX®, der Fa. Rahn) hinzugegeben und vollständig gelöst.

55 Beispiel 3

- [0107] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 10 L-Reaktor wurde mit 60 g Acrylsäure, 1800 kg 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Maleinsäureanhydrid, 120 g N-Isopropylacrylamid und 666 g Aceton/Isopropanol (95/5) gefüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Rühren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt und 0.6 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 20 g Aceton gelöst hinzugegeben.
 60 [0108] Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 70°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 45 min. Reaktionszeit wurden 0.2 g Vazo 52® der Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 70 min. Reaktionszeit wurden wiederum 0.2 g Vazo 52® der Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben, nach 85 min. Reaktionszeit 0.4 g Vazo 52® der Fa. DuPont gelöst in 400 g Aceton/Isopropanol (95/5). Nach 2 h wurden 1.2 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 400 g Aceton/Isopropanol (95/5) gelöst hinzugegeben. Nach 4 h Reaktionszeit wurde mit 400 g Aceton/Isopropanol (95/5) verdünnt. Nach 5, 6 und 7 h wurden jeweils 2 g Dicyclohex-

yldioxypercarbonat (Perkadox 16®, der Fa. Akzo Nobel) gelöst in jeweils 20 g Aceton hinzugegeben. Nach 5 : 30, 7 und 8 : 30 h Reaktionszeit wurde mit jeweils 400 g Aceton/Isopropanol (95/5) verdünnt. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Nach Abkühlen wurden 10 g Isopropylthioxanthon (Speedcure ITX®, der Fa. Rahn) hinzugegeben und vollständig gelöst.

Beispiel 4

[0109] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 10 L-Reaktor wurde mit 60 g Acrylsäure, 1800 kg 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Maleinsäureanhydrid, 120 g N-Isopropylacrylamid und 666 g Aceton/Isopropanol (93/7) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas unter Röhren wurde der Reaktor auf 58°C hochgeheizt und 0.6 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 20 g Aceton gelöst hinzugegeben.

[0110] Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 70°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 45 min. Reaktionszeit wurden 0.2 g Vazo 52® der Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 70 min. Reaktionszeit wurden wiederum 0.2 g Vazo 52® der Fa. DuPont in 10 g Aceton gelöst hinzugegeben, nach 85 min. Reaktionszeit 0.4 g Vazo 52® der Fa. DuPont gelöst in 400 g Aceton/Isopropanol (93/7). Nach 2 h wurden 1.2 g 2,2'-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) in 20 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 2 : 10 wurde mit 400 g Aceton/Isopropanol (93/7) verdünnt. Nach 5, 6 und 7 h wurden jeweils 2 g Dicyclohexyldioxypercarbonat (Perkadox 16®, der Fa. Akzo Nobel) gelöst in jeweils 20 g Aceton hinzugegeben. Zudem wurde nach 5, 7 und 8 : 30 h Reaktionszeit noch mit jeweils 400 g Aceton/Isopropanol (93/7) verdünnt. Die Reaktion wurde nach 24 h Reaktionszeit durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Nach Abkühlen wurden 10 g Isopropylthioxanthon (Speedcure ITX®, der Fa. Rahn) hinzugegeben und vollständig gelöst.

Beschichtung

[0111] Die beschriebenen Beispiele wurden in einem Vakuum-Trockenschrank vom Lösemittel befreit. Es wurde ein Vakuum von 10 Torr angelegt und langsam auf 100°C erhitzt. Der Schmelzhaftkleber wurde dann über eine Pröls-Schmelzdüse beschichtet. Die Beschichtungstemperatur betrug 160°C. Es wurde mit 20 m/min auf ein silikonisiertes Trennpapier der Fa. Laufenberg beschichtet. Die Düsenpaltbreite betrug 200 µm. Nach der Beschichtung betrug der Masseauftrag der Haftklebemasse auf dem Trennpapier 50 g/m². Zur Beschichtung wurde ein Druck von 6 bar auf die Schmelzdüse angelegt, damit die Schmelzhaftklebemasse durch die Düse gedrückt werden konnte.

Vernetzung

[0112] Die UV-Vernetzung wurde, wenn nicht anders beschrieben, 15 Minuten nach der Beschichtung bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur UV-Vernetzung wurde eine UV-Vernetzungsanlage der Fa. Eltosch eingesetzt. Als UV-Strahler wurde eine Quecksilber-Mitteldruckstrahler mit einer Intensität von 120 W/cm² eingesetzt. Die Bahngeschwindigkeit betrug 20 m/min und es wurde mit voller Strahlung vernetzt. Zur Variation der UV-Bestrahlungsdosis wurde das Häftklebeband mit unterschiedlicher Anzahl der Durchgänge bestrahlt. Die UV-Dosis steigt linear mit der Anzahl der Durchgänge an. Die UV-Dosen wurden mit dem Power-Puck® der Fa. Eltosch ermittelt. So wurde z. B. für 2 Durchgänge eine UV-Dosis von 0.8 J/cm² gemessen, für 4 Durchgänge von 1.6 J/cm², für 8 Durchgänge von 3.1 J/cm² und für 10 Durchgänge von 3.8 J/cm².

Resultate

[0113] Zur Untersuchung der Orientierung von Acrylhaftklebemassen und deren Vernetzbarkeit wurden zunächst verschiedene Acrylhaftklebemassen über freie radikalische Polymerisation hergestellt. Alle Klebemassen sind bezüglich Temperaturstabilität und Fließviskosität im Hotmelt-Prozess verarbeitbar. Die dargestellten Acrylhaftklebemassen wurden in unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen polymerisiert. Zur Analyse der Polymerisationen wurde der Test durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Molekulargewichte der Polymere in g/mol nach Test E

	M _n	M _w
Beispiel 1	112580	978010
Beispiel 2	98283	825310
Beispiel 3	75058	626060
Beispiel 4	64245	559412

[0114] Nach der Polymerisation wurden die Beispiele 1–4 vom Lösemittel befreit und aus der Schmelze bearbeitet. Es wurde über eine Schmelzdüse bei 160°C beschichtet und auf ein bei Raumtemperatur belassenes Trennpapier beschichtet. Nach 15 Minuten wurde mit verschiedenen Dosen UV-vernetzt. Zur Ermittlung der anisotropen Eigenschaften wurde zunächst der Rückschrumpf im freien Film nach Test D gemessen. Zur Bestimmung des Vernetzungsgrades wurde Test C

durchgeführt und somit der Gelanteil bestimmt. Der Gelanteil gibt die prozentuale Menge des vernetzten Polymers an. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

	Anzahl der UV-Durchgänge	Rückschrumpf in [%] nach Test D	Gelwert in [%] nach Test C
Beispiel 1	2	57	32
	3	50	50
	4	44	60
	5	37	64
	6	33	68
	8	27	73
Beispiel 2	2	52	29
	3	44	48
	4	38	52
	5	33	64
	6	30	70
	8	26	75
Beispiel 3	2	41	15
	3	34	25
	4	30	38
	5	21	47
	6	19	56
	8	15	60
Beispiel 4	2	26	10
	3	25	23
	4	10	37
	5	5	49

[0115] Der Tabelle 2 kann entnommen werden, dass sich nach dem erfinderischen Verfahren eine Vielzahl von orientierten Haftklebemassen herstellen lassen. Der Orientierungsgrad kann sehr unterschiedlich sein. So lassen sich Polyacrylate mit einem Rückschrumpf von 5% oder mit einem Rückschrumpf von 57% herstellen. Weiterhin belegen die Beispiele 1 bis 4, dass durch die aufgebrachte UV-Dosis der Rückschrumpf und damit auch die Orientierung gesteuert werden kann. Den Werten kann entnommen werden, dass durch Erhöhung der UV-Dosis der Rückschrumpf abnimmt. Gleichzeitig steigt selbstverständlich der Gelwert an. Dieser beeinflusst wiederum die klebtechnischen Eigenschaften, so dass mit der aufgebrachten UV-Dosis nicht nur die klebtechnischen Eigenschaften gesteuert werden können sondern auch das Maß der Orientierung.

[0116] Zur Bestätigung des Einflusses des Vernetzungsgrades auf die klebtechnischen Eigenschaften wurde nochmal die Klebkräfte nach Test A ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3

	Anzahl der UV-Durchgänge	KK in [N/cm] nach Test A	Gelwert in [%] nach Test C
Beispiel 1	2	4.2	32
	3	3.9	50
	4	3.7	60
	5	3.5	64
	8	3.2	73
Beispiel 2	2	4.3	29
	3	3.8	48
	5	3.5	64
	8	3.3	75
Beispiel 3	2	4.2	15
	3	3.9	25
	4	3.6	38
	6	3.3	56
	8	3.2	60
Beispiel 4	2	4.1	10
	3	3.5	23
	4	3.4	37
	5	3.2	49

KK = Sofortklebkraft auf Stahl

[0117] Für die Anwendung als orientierte Haftklebemasse ist der Erhalt der Orientierung essentiell. Daher wurde für einige Beispiele der Rückschrumpf nach einem Monat Lagerung bei Raumtemperatur nach Test D gemessen. Die Werte sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

	Anzahl der UV-Durchgänge	Rückschrumpf in [%] nach Test D	Rückschrumpf in [%] nach Test D nach 30 Tagen
Beispiel 1	2	57	55
	3	50	48
	4	44	41
	5	37	37
	6	33	30
	8	27	25

5	Beispiel 2	2	52	50
		3	44	40
		4	38	36
		5	33	32
		6	30	28
		8	26	24
10	Beispiel 3	2	41	40
		3	34	32
		4	30	27
		5	21	19
		6	19	15
		8	15	12
15	Beispiel 4	2	26	24
		3	25	20
		4	10	8
		5	5	4

[0118] Der Tabelle 4 kann entnommen werden, dass in einigen Fällen der Rückschumpf etwas abnimmt, dass aber die prozentualen Veränderungen sehr gering sind. Alle dargestellten Beispiele weisen weiterhin einen Rückschumpf auch nach 30 Tagen Lagerung auf, relaxieren nicht oder nur sehr wenig und besitzen nach wie vor anisotrope Eigenschaften.

[0119] Die Orientierung innerhalb der Acrylathafklebemassen wurde weiterhin durch die Quantifizierung der Doppelbrechung bestimmt. Der Brechungsindex n eines Mediums ist gegeben über den Quotienten aus der Lichtgeschwindigkeit c_0 im Vakuum und der Lichtgeschwindigkeit c in dem betrachteten Medium ($n = c_0/c$). n ist eine Funktion der Wellenlänge des jeweiligen Lichts. Als Maß für die Orientierung der Haftklebemasse dient die Differenz Δn des in einer Vorzugsrichtung (Verstreckungsrichtung, machine direction MD) gemessenen Brechungsindex n_{MD} und des in einer Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung (cross direction CD) gemessenen Brechungsindex n_{CD} , also $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$. Dieser Wert ist durch die in Test B beschriebenen Messungen zugänglich. Alle Beispiele zeigten eine Orientierung der Polymerketten. Die ermittelten Δn -Werte sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5

	Anzahl der UV-Durchgänge	Rückschumpf in [%] nach Test D	Δn-Werte
			Test 2
Beispiel 1	2	57	$1,8 \cdot 10^{-4}$
	3	50	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Beispiel 2	4	38	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	5	33	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Beispiel 3	5	21	$9,5 \cdot 10^{-6}$
	6	19	$8,7 \cdot 10^{-6}$
Beispiel 4	4	10	$5,1 \cdot 10^{-6}$
	5	5	$2,6 \cdot 10^{-6}$

Δn-Werte: Differenz der Brechungsindizes n_{MD} in Richtung der Verstreckung und n_{CD} senkrecht hierzu.

[0120] Die Orientierung innerhalb der Acrylthaftklebemassen konnte somit durch die Doppelbrechungsmessung für die vermessenen Proben nachgewiesen werden.

[0121] Unter Berücksichtigung der Ergebnisse lassen sich neue Haftklebebandprodukte realisieren, die sich diese beschriebenen Effekt zunutze machen. Bei Verklebungen von Kabelbäumen im Motorraum treten z. T. sehr hohe Temperaturunterschiede auf. Daher werden bevorzugt Acrylthaftklebebänder für solche Anwendungen eingesetzt. Im Gegensatz zu einer handelsüblichen Acrylatklebemasse wird eine orientierte Klebemasse sich bei Erwärmung durch den beschriebenen und gemessenen Rückschrumpf zusammenziehen und somit einen festen Verbund aus den Kabeln und dem dämmenden Vlies bilden. Gegenüber den orientierten Naturkautschukklebemassen bleiben die Vorteile, wie z. B. höhere Temperaturbeständigkeit in einem großen Temperaturfenster sowie die bessere Alterungsbeständigkeit bestehen.

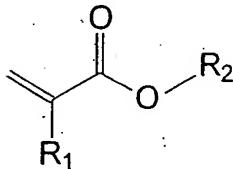
[0122] Weiterhin kann man sich den rückschrumpfenden Effekt bei Verklebungen von gewölbten Oberflächen zunutzen machen. Durch Aufbringen eines Haftklebebandes auf eine gewölbte Oberfläche mit anschließender Erhitzung zieht sich das Haftklebeband zusammen und gleicht sich somit der Wölbung des Substrates an. Auf dieser Weise wird die Verklebung deutlich erleichtert und die Anzahl der Lufteinschlüsse zwischen Substrat und Klebeband deutlich verringert. Die Haftklebemasse kann die optimale Wirkung aufbringen. Dieser Effekt kann durch ein orientiertes Trägermaterial noch unterstützt werden. Nach der Applikation schrumpft unter Erhitzung sowohl das Trägermaterial und die orientierte Haftklebemasse, so daß die Verklebungen auf der Wölbung vollkommen spannungsfrei sind.

[0123] Die erfindungsgemäßen Haftklebemassen bieten ebenfalls einen weiten Bereich für Anwendungen, die Vorteile der geringen Dehnung in Längsrichtung sowie der Möglichkeit des Rückschrumpfes in einer vorteilhaften Weise ausnutzen.

[0124] Auch die Eigenschaft der Vordehnung der Haftklebemassen läßt sich hervorragend nutzen. Ein weiteres beispielhaftes Einsatzgebiet für solche hochorientierten Acrylthaftklebemassen sind stripbare doppelseitige Verklebungen. Im Gegensatz zu herkömmlichen Stripprodukten ist die orientierte Haftklebemasse bereits zu mehreren 100% vorge-dehnt, so daß zur Entfernung der doppelseitigen Verklebung die Acrylthaftklebemasse in Verstreckungsrichtung (MD) nur noch um wenige Prozent gedehnt werden muß. In besonders bevorzugter Weise werden diese Produkte als Acrylat- hotmelts mit einer Schichtdicke von mehreren 100 µm hergestellt. In besonders bevorzugter Weise werden Reinacrylate eingesetzt. Gegenüber herkömmlichen Systemen (Mehrschichtaufbauten, SIS-Klebemassen) sind die orientierten Acrylatstrips transparent, alterungsstabil und kostengünstig in der Fertigung.

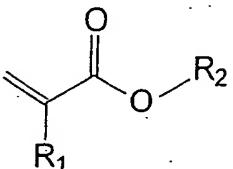
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von anisotropen Haftklebemassen, dadurch gekennzeichnet, daß eine bereits vororientierte Haftklebemasse auf Acrylat- und/oder Methacrylatbasis durch Bestrahlung mit UV-Licht vernetzt wird.
2. Verfahren zur Herstellung einer orientierten Haftklebemasse, wobei die Haftklebemasse zu mindestens 50 Gew.-% auf zumindest einem acrylischen Monomer aus der Gruppe der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel basiert:



wobei $R_1 = H$ oder CH_3 ist und der Rest $R_2 = H$ oder CH_3 ist oder gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 2–30 Kohlenstoffatomen, das mittlere Molekulargewicht M_w der Haftklebemasse mindestens 200.000 g/mol beträgt, die als Hotmelt aufgetragene Haftklebemasse auf einen Träger eine Vorzugsrichtung besitzt, die nach Test D über den Rückschrumpf im freien Film bestimmt werden kann und zumindest größer 3% liegt, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftklebemasse mit UV-Licht vernetzt wird.

3. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Grad der Orientierung durch die UV-Dosis gesteuert wird.
4. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der in Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex n_{MD} größer ist als der in einer Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung gemessene Brechungsindex n_{CD} , insbesondere wobei die Differenz $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$ mindestens $1 \cdot 10^{-6}$ beträgt.
5. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als acrylisches Monomer zumindest eines aus der Gruppe der Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel



wobei $R_1 = H$ oder CH_3 ist und der Rest R_2 gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4–9 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird und das die Haftklebemasse einen UV-Photoinitiator enthält.

6. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftklebemasse Harze oder andere Additive, wie Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel zugesetzt sind.

7. Verfahren nach zumindest einem der oberen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftklebemasse für die Vernetzung der Polyacrylatmasse Vernetzer zugesetzt sind, insbesondere bi- oder multifunktionelle Acrylate und/oder Methacrylate, bi- oder multifunktionelle Isocyanate oder bi- oder multifunktionelle Epoxide.

5 8. Verfahren nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Beschichtung aus der Schmelze, wobei die Acrylathaftklebemasse über eine Schmelzdüse beschichtet wird, über eine Walze oder über eine Extrusionsdüse.

9. Verfahren zur Herstellung orientierter Acrylathaftklebemassen nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylathaftklebemasse in Lösung hergestellt wird und die in Lösung vorliegende Acrylathaftklebemasse in einem Aufkonzentrationsextruder vom Lösemittel entfernt wird.

10 10. Verfahren nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Grad der Orientierung durch Kontrolle zumindest eines der folgenden Parameter gesteuert wird: Beschichtungstemperatur, Molekulargewicht des Polymers, Reckverhältnis und Relaxationszeit zwischen Beschichtung und Vernetzung.

11. Haftklebemasse, erhältlich nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche.

15 12. Verwendung einer nach einem der vorangegangenen Ansprüchen hergestellten Haftklebemasse für ein ein- oder doppelseitiges Haftklebeband.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.